

⑫公開特許公報(A) 平2-34307

⑬Int.Cl. 5

B 29 B 7/48
// B 29 K 105:12

識別記号

庁内整理番号

7729-4F

⑭公開 平成2年(1990)2月5日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

⑮発明の名称 粉体添加剤含有ポリマーの製造方法

⑯特 願 昭63-184670

⑰出 願 昭63(1988)7月26日

⑱発明者 斎藤 安彦 愛媛県松山市北吉田町77番地 帝人株式会社松山工場内
 ⑲発明者 市橋 哲夫 愛媛県松山市北吉田町77番地 帝人株式会社松山工場内
 ⑳出願人 帝人株式会社 大阪府大阪市東区南本町1丁目11番地
 ㉑代理人 弁理士 前田 純博

明 前田 純博

1. 発明の名称

粉体添加剤含有ポリマーの製造方法

2. 特許請求の範囲

相対して回転する少なくとも2枚の混練用ディスクからなる混練用ゾーンを設けたスクリュー型2輪混練押出機により熱可塑性ポリマーと粉体添加剤とを混練し粉体添加剤を分散して粉体添加剤含有ポリマーを製造するに際し、ディスク1枚の厚みが $0.2 \times D$ (スクリュー直径) 以上に配した前半部、次に $0.1 \times D$ 以下に配した後半部を有する全長 $0.2 L$ (スクリュー長さ) 以上で $0.4 \times L$ 以下の長さを形成した混練ゾーンの通し、該ゾーンの前半部で初期混練した後、後半部に形成したディスクずらし角(位相角)が $0 \sim 20$ 度の順送り混練用ディスク群と $-30 \sim -50$ 度の逆送り混練用ディスク群を通過させて混練させることを特徴とする粉体添加剤含有ポリマーの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は粉体添加剤が均一に分散しさらにまた極限粘度の低下が抑制された状態で繊維、フィルム、樹脂等の用途に使用される粉体添加剤を含有したポリマーをスクリュー型2輪混練押出機を用いて製造する方法に関する。

[従来技術]

熱可塑性ポリマー例えばポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエスチルあるいはナイロン66、ナイロン6などのポリアミド等はフィルム、樹脂、繊維等に広く大量に利用されているが、それぞれの用途に応じた性能を付与したり、あるいは特性を改善したりするために滑剤、顔料、難燃剤、帯電防止剤、充填剤等添加剤等を配合して用いられることが一般的であり、これまで多くの場合これらの添加剤はポリマーの重合反応時にスラリー状態あるいは溶液状態で添加されていた。

しかしながら近年、1種のベースポリマーから多品種の付加価値を有したポリマーを作成する点

において重合反応時に添加していたのではその銘柄の切替により大量のロスを生じるためにその切替ロスを減少させる手段として、あるいはその添加剤濃度を自由に変更させるためにあるいは一旦高濃度に添加剤を含有したマスター・ポリマーをつくり、後に希釈して成型したりする目的のために特開昭58-212908号公報に示されるようなスクリュー型2軸混練押出機を用いて重合後の溶融ポリマーに粉体添加剤を混練する方法が提案されている。

しかしながら、粉体添加剤、特に添加剤濃度が高くなればなるほどポリマー中に均一に分散混和することが困難となり、分散・混合が不十分な場合には成形時の生産性あるいは製品の品質へも影響を与えることとなる。

そこで、添加剤を十分にポリマー中へ均一分散させるためには、ポリマー及び添加剤に強力な剪断応力を長時間加える必要性が生じる。

しかしながら、一方では添加剤が高温の2軸混練押出機中に直接投入され強い剪断応力をうける

と、ヒートショックによる凝集が生じ、逆に満足のいく分散混和状態が得られなかったり、強力な剪断応力が生じる剪断発熱に長時間さらされるために吐出される添加剤含有ポリマーの極限粘度が大幅に低下し、成形性が悪くなったり、あるいは製品の品質として不充分となる等の問題が生じる。

また逆に極限粘度の低下を抑制するつまり、剪断応力、剪断発熱を抑制するためにスクリュー回転数を低下させたりあるいは強力な剪断応力下に置かれる時間つまり滞留時間を短くするために供給量を増加させたりした場合には、ポリマー及び添加剤に対して十分な剪断応力が加えられずポリマー中の添加剤の凝集等が生じ満足のいく分散・混合状態が得られない。

[発明の目的]

本発明は前記のような問題を解消し、スクリュー型2軸混練押出機を用いて粉体添加剤が均一に分散し、さらに必要な場合には極限粘度の低下が抑制された状態の粉体添加剤含有ポリマーを製造する方法を提供することを目的とするものである。

本発明者等は、この目的を達成するために多々、検討を行い、2軸混練押出機スクリューの混練ゾーンを構成する混練用ディスクの配列及び厚さが重要な因子をもつことに着目し、これらについて重点的に実験を繰り返し考究を重ねた結果本発明に至ったのである。

[発明の構成]

すなわち、本発明は相対して回転する少なくとも2枚の混練用ディスクからなる混練用ゾーンを設けたスクリュー型2軸混練押出機により熱可塑性ポリマーと粉体添加剤とを混練し粉体添加剤を分散して粉体添加剤含有ポリマーを製造するに際し、ディスク1枚の厚みが $0.2 \times D$ （スクリュー直径）以上に配した前半部、次に $0.1 \times D$ 以下に配した後半部を有する全長 $0.2 \times L$ （スクリュー長さ）以上で $0.4 \times L$ 以下の長さを形成した混練ゾーンの通し、該ゾーンの前半部で初期混練した後、後半部に形成したディスクずらし角（位相角）が $0 \sim 20$ 度の順送り混練用ディスク群と $-30 \sim -50$ 度の逆送り混練用ディスク群を通過させて混練さ

せることを特徴とする粉体添加剤含有ポリマーの製造方法である。

本発明においては、既存の重合法で製造された熱可塑性ポリマーをペレット状態あるいは重合槽から溶融状態で2軸押出機に供給し、別途供給される粉体添加剤（細かい粒体を含む）とをスクリュー型2軸混練押出機（以下2軸ルーダーと略称する）で混練することにより粉体添加剤が均一に分散するが、さらに良好な分散状態と極限粘度の大幅な低下を抑制することができる。

ここで、混練ゾーンは粉体添加剤の投入（投入口）の後に最初に位置する混練用ディスク群が前半部を、以後の残りの部分が後半部を形成するが、これら前、後半部の合計の長さ、すなわち混練ゾーン長さは、 $0.2 \times L$ 以上 $0.1 \times L$ 以下とする必要があり、この長さが $0.4 \times L$ より大きくなると剪断発熱等の影響から極限粘度が大巾に低下することがある。また $0.2 \times L$ 以下では、粉体添加剤の分散が悪化し凝集粒子数が急増して好ましくない。さらにこの混練ゾーン長さが、上記の範囲内

にあっても混練用ディスク1枚の厚みを前半、後半ともに $0.2 \times D$ （尚、Dは混練ゾーンにおけるバレルの内径より僅かに小さい）以上とすると混練機会が少く分散状態が悪化し好ましくない。一方前半、後半ともに $0.1 D$ 以下とすると混練初期の剪断発熱が大きくなり、ヒートショックによる粉体添加剤の凝集等が発生するため分散が悪化する。同様の理由から前半を $0.1 \times D$ 以下、後半を $0.2 \times D$ 以上としても分散が悪化する。

次に混練ゾーン長さを $0.2 \times L$ 以上、 $0.4 \times L$ 以下とし、混練用ディスク1枚の厚みを前半は $0.2 \times D$ 以上、後半は $0.1 \times D$ 化としても、後述する混練用ディスクのすらし角が 0° 以上 $+20^\circ$ 以下の順送り混練用ディスク群と -30° 以下で -50° より大きい逆送り混練用ディスク群となるように構成しなかった場合には分散状態は悪化する。例えば前半の混練用ディスクすらし角を $+20^\circ$ より大きくすると混練ゾーン前半で消費されるスクリュー回転トルクは熱可塑性ポリマーの送液のみに関与し、分散機会を増大させること無く分散状

態は悪化傾向となる。

また 0° 未溝とすると逆送り混練用ディスクの配置となるために熱可塑性ポリマーの2軸ルーダー内滞留時間が増大し、長時間強い剪断応力下にさらされるため劣化し、極限粘度が大幅に低下する。

さらに混練ゾーン後半の混練用ディスクのすらし角を -30° より大きくすると前半部から送液されてくる熱可塑性ポリマーをす抜けさせ、十分な剪断応力を熱可塑性ポリマーに与えないうちに次のステージへ送液してしまうこととなり分散状態は悪化する。また -50° 未溝とすると、ポリマー滞留時間が増大し劣化により極限粘度が低下するし、場合によっては流量バランスが崩れ2軸ルーダーの真空吸引口にポリマーが流れ出て劣化物の混入、真空度の低下等が懸念される。

なお、本発明に使用される粉体添加剤としては具体的には、例えば酸化チタン、カーボンブラック、シリカ、炭酸カルシウム、アルミナ等であるが、その他の通常のポリマーの溶融重合時にスラ

リー状態あるいは溶融状態で添加される安定剤、難燃剤、蛍光剤、染料等も使用できる。

以下、本発明を図面に基づいて説明する。第1図は本発明を実施するに適した2軸ルーダーの概略説明図、第2図と第3図はそれぞれ第1図のA-A'線の断面図およびB-B'の線矢視図である。

図において、粉体定量フィーダ1から定量的に供給される粉体とチップ定量フィーダ2から定量的に供給されるチップとをトータル長さが L である混練ゾーン（KD部）3及びKD部3以外のフルフライト部4からなる直径D（第2図）のスクリューを有した2軸ルーダー5の投入口6から投入し、回転数Nでスクリューを回転させ吐出口7から粉体添加剤を含有したポリマーを吐出する。なお、8、9は脱気用のベント口である。この場合の供給量Qはフィーダー1及び2から供給される粉体及びチップの総量として規定される。

またバレル10はヒーター及び冷却水によって一定温度にコントロールされる。KD部3は第2図

に示すように1対の対向するおむすび状のディスクが軸方向に所定角度でずれるように数枚設けられて接触回転するものであるが、特開昭57-40520号公報に記載の第4図に示すような橿円状のディスクあるいは他の公知の混練用ディスクとすることができます。またフルフライト部4は第3図のように同方向に回転を行うものが通常使用されるが第5図のごとく相互に異方向に回転するものも利用できる。

尚、すらし角は上流側の混練用ディスクに対して下流側のディスクが回転方向と逆方向にすらして配置されるときに正方向とする。この場合、フライトはポリマーを吐出ダイ方向に押出すように配置されていることとなる。第8図の回転方向の場合、すれ角 α は正方向である。

粉体定量フィーダ1から定量的に供給される粉体とチップ定量フィーダ2から定量的に供給されるチップは投入口6から同時に投入される。混練ゾーン3の前半の L_1 部は混練用ディスク1枚の厚みを $0.2 \times D$ 以上としたゾーンとなっており、

チップ及び粉体は、先すこで溶融並びに初期混練が行われる。初期混練後粉体含有ポリマーはベントロ8より脱気され劣化が抑制されながら混練ゾーン3の後半のL₂部へ導かれる。後半の混練ゾーンL₂部は混練用ディスク1枚の厚みを0.1×D以下とし、各混練用ディスクのすらし角(位相角)が0°以上+20°以下の順送り混練用ディスク群と、すらし角が-30°以下で-50°より大きい逆送り混練用ディスク群で構成されているため、効率的な混練効果が得られ良好な分散状態が得られかつポリマーの劣化も少い。

さらに粉体含有ポリマーは、劣化防止のためベント9において脱気され吐出口7から吐出される。すらし角αは第8図に示すごとくスクリュー軸の中心軸(線)lと平行にひいた混練ディスク3の頂点を通る2つの平行線l₁、l₂の間の中心軸に対する角度である。

また、本発明方法においては第6図に示すようにチップを定量的に供給するかわりに、既存の熱可塑性合成樹脂の最終重合槽からポリマー配管11

ダーサのシリンダー温度270°C、回転数300r.p.mで平均粒径0.3μの酸化チタン(TiO₂)を40wt%含むポリエチレンテレフタレート(PET)のマスターチップを100Kg/Hrで生産した。

この場合、2軸ルーダースクリューの直径Dは65mm、スクリュー長さLは2000mmを使用し、混練ゾーンに用いられる混練用ディスクのゾーン長さを種々変えてテストを行った。

得られたマスターチップはTiO₂濃度が全体の1wt%となるようにPETチップとブレンド、再溶融してフィルム状に吐出し、更に遠心して得たフィルムを光学顕微鏡下で100cm²あたり50μ以上の粗大粒子(凝聚粒子)を測定した。

また、TiO₂の分離後、極限粘度[η]の測定も行い、粗大粒子の測定とともにこれらの結果を第1表に示す。

尚、本発明で使用した極限粘度の測定はオルトクロロフェノール溶媒中25°Cで測定して得た粘度より求めた値である。

また、これらの表面性を測定するため前述と同

を経てポリマーを溶融状態で2軸ルーダーに供給すると共に、粉体は投入口12を介して投入することもできる。更に第7図に示す如く定量フィーダ15、16、17により投入口18、19にチップを、投入口20に粉体を供給することもできるし、またこれらに限らずチップ、粉体の供給は1以上の投入口により種々の組合せにより行えることは言うまでもない。

このように本発明により種々の2軸ルーダーを利用して粉体添加剤を含有したポリマーを製造する際、供給ポリマーと製品との[η]差が少なく、ポリマー中での粉体添加剤の分散性が優れたポリマーを得ることが可能となる。

また本発明の方法で製造された各種添加剤を含有したポリマーは繊維用途をはじめ、フィルムや一般成形品等の広い用途で使用することができる。

[実施例]

実施例1

図に示すような二軸ルーダーを用いて2軸ルーダーのシリンダー温度270°C、回転数300r.p.mで平均粒径0.3μの酸化チタン(TiO₂)を40wt%含むポリエチレンテレフタレート(PET)のマスターチップを100Kg/Hrで生産した。

様にしてTiO₂濃度10wt%に希釈して得たフィルムを目視検査し、白度が悪化し光散乱が多いものを不良とした。この良否は表面粗度Ra(中心線平均粗さ、JIS B0601)で測定した際にほぼ0.07付近とほぼ対応し、これより大きい値を示すものは良品となることは少ない。

更に、供給されるPETの[η]は0.65で得られたマスターチップの[η]が0.49以下ではTiO₂濃度10wt%に希釈して得たフィルムの強度が低く、良品となることは少ないため不良とした。

第1表

No.	1	2	3	4	5	6	7
混練ゾーン長さ (×L)	0.05	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6
前半 KD厚み (×D)				0.25			
後半 KD厚み (×D)				0.09			
順送りずれ角				+15°			
逆送りずれ角				-40°			
粗大粒子数	15	8	5	3	2	2	1
[カ] 劣化 (原料チップ	0.07	0.10	0.12	0.14	0.15	0.16	0.19
[カ] 一マスターチップ [カ])							
平面性	不良	良～やや不良	良	良	良	良	良
評価	×	△	○	◎	○	△	×
備考	比較例	比較例	実施例	実施例	実施例	比較例	比較例

実施例2

実施例1とほぼ同じ条件で混練ゾーンの混練用ディスクの厚みを種々変えて評価を行った例を第2表に示す。

この表からディスク厚みが特定範囲より外れると良くないことが判る。

実施例3

実施例1とほぼ同じ条件で混練ゾーン長さ及びディスク厚みを特定してディスクのずれ角を種々変えてテストした例を第3表に示す。この表からディスクずれ角が特定範囲より外れると良くないことが判る。

第2表

No.	1	2	3	4	5
混練ゾーン長さ (×L)	0.3				
前半 KD厚み (×D)	0.09	0.09	0.2	0.3	0.3
後半 KD厚み (×D)	0.09	0.3	0.1	0.09	0.3
順送りずれ角			+15°		
逆送りずれ角			-40°		
粗大粒子数	15	12	3	3	13
[カ] 劣化 (原料チップ	0.15	0.15	0.14	0.13	0.14
[カ] 一マスターチップ [カ])					
平面性	不良	良	良	不良	
評価	×	○	○	×	
備考	比較例	比較例	実施例	実施例	比較例

第3表

No.	1	2	3	4	5	6	7
混練ゾーン長さ(×L)	0.3						
前半 KD厚み(×D)	0.25						
KD厚み(×D)	0.09						
後半	順送りずれ角	-10°	+0°	+0°	+15°	+20°	+20°
	逆送りずれ角	-10°	-30°	-50°	-40°	-30°	-50°
粗大粒子数	6	6	5	3	5	3	18
[カ]劣化(原料チップ)	0.20	0.15	0.15	0.13	0.14	0.14	0.13
[カ]マスター・チップ[カ]							
平面性	良	良	良	良	良	良	不良
評価	×	○	○	◎	○	○	×
備考	比較例	比較例	実施例	実施例	実施例	比較例	比較例

[発明の効果]

以上に説明の如く、本発明によれば従来重合工程等で、有機溶剤に分散させスラリー状で添加する方式よりも少量多品種生産化が可能で、高濃度の顕料を含有しているが極限粘度の低下が抑制された状態で分散性の良好なマスター・チップの生産も可能となり、大幅なコストダウンができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明を実施するに適した2軸ルーダーの概略説明図、第2図と第3図はそれぞれ第1図のA-A'線断面図及びB-B'線矢視図、第4図と第5図は各々他の例を示す説明図、第6~8図はそれぞれ本発明に適用する他の2軸ルーダーを示す説明図である。

1…粉体定量フィーダ、2…チップ定量フィーダ、3…混練ゾーン、5…2軸ルーダー、6…投入口、7…吐出口。

特許出願人 帝人株式会社

代理人 弁理士 前田 純 博



